Untersuchungen

über

d. Mannon-Säure.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Facultät

der

Königl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Ferdinand Wirthle

aus

Thiengen (Baden).

WÜRZBURG

Etlinger's Buchdruckerei (F. Fromme).

1890.

Seinen lieben Eltern

in kindlicher Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor *Emil Fischer* für das Wohlwollen und Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Nach der Theorie von *Le Bel* und *van 't Hoff* sind nicht weniger als sechszehn Zuckerarten von der Structur des Traubenzuckers möglich, von welchen man bis jetzt fünf kennt. Diese Zahl reducirt sich bei den zweibasischen Säuren der Zuckergruppe in Folge der Symmetrie des Moleküls auf zwölf. In Wirklichkeit bekannt sind bisher derartige Säuren vier, die Schleimsäure, die Zuckersäure, die von *Tiemonn* aus Glycosamin erhaltene Isozuckersäure[1]) und die von *Kiliani* gewonnene Metazuckersäure.[2]) Alle vier Verbindungen besitzen die gleiche Structur, unterscheiden sich aber in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht und zwar derart, dass keine derselben der optische Antipode einer andern ist; drei davon, d. h. die drei Zuckersäuren sind optisch activ, und man darf nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse mit Sicherheit darauf rechnen, ihre optischen Isomeren dereinst zu finden. Bei dem theoretischen Interesse, welches diese Säuren nicht allein für die Kenntniss der Zuckergruppe, sondern auch für die Prüfung der Consequenzen der *Le Bel*- und *van 't Hoff*'schen Theorie besitzen, habe ich auf Ver-

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XVII. 247.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XX. 341.

anlassung des Herrn Professor *E. Fischer* das optische Isomere der Metazuckersäure dargestellt und mit der bekannten Verbindung verglichen. Der Weg für die Gewinnung dieser Säure war durch die Untersuchungen von *E. Fischer* einerseits und von *Kiliani* anderseits vorgezeichnet. Letzterer erhielt die Metazuckersäure durch Oxydation der Arabinosecarborsäure.[1]) Sie bildet ein charakteristisches Doppellacton, ein Doppelamid, ein einfaches und ein doppeltes Hydrazid. Die Arabinosecarborsäure ist nun nach *E. Fischer*[2]) das optisch Isomere der d. Mannonsäure[3]), welche aus der gewöhnlichen Mannose durch Oxydation mit Bromwasser entsteht; man durfte desshalb erwarten, aus dieser Mannonsäure durch weitere Oxydation die gesuchte zweibasische Säure, welche der *Kiliani*'schen Metazuckersäure optisch entgegengesetzt ist, zu gewinnen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Die neue Säure ist der Metazuckersäure zum Verwechseln ähnlich, sie bildet die gleichen Derivate, unterscheidet sich aber von jener durch das optische Verhalten. Zum Vergleiche habe ich die beiden Lactone benutzt; das Product von *Kiliani* dreht sehr stark nach links, das von mir gewonnene ebenso stark rechts, und beide vereinigen sich endlich in wässeriger Lösung zu einer optisch inactiven Substanz von derselben Zusammensetzung.

Da der Zusammenhang dieser zweibasischen Säuren mit den verschiedenen Mannosen jetzt

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XIX. 3033.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXIII. 371.

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXII. 3222.

zweifellos festgestellt ist, so dürfte es zweckmässig sein, den alten empyrischen Namen Metazuckersäure durch die rationellere Bezeichnung Mannozuckersäure zu ersetzen.

Im Nachstehenden ist desshalb die von mir gewonnene Verbindung als d. Mannozuckersäure und die von *Kiliani* erhaltene als l. Mannozuckersäure bezeichnet.

Da mein Ausgangsmaterial, das d. Mannonsäurelacton bei der syntetischen Darstellung des Traubenzuckers eine wichtige Rolle in Form seiner Alkaloidsalze spielte, schien es von Interesse, auch diese Körper etwas näher kennen zu lernen, und zu diesem Zwecke studirte ich die Einwirkung der d. Mannonsäure auf Brucin, Strychnin und Morphin, deren Salze nachstehend beschrieben sind.

d. Mannonsaures Brucin.

1 Gramm d. Mannonsäurelacton, 3,5 G Brucin und 60,0 G Wasser werden eine halbe Stunde gekocht, dann auf etwa dreissig Kubikcentimeter eingedampft, nach Erkalten, wobei sich das überschüssige Brucin ausscheidet, filtrirt, dann zur Syrupdicke eingeengt und in 500 Kubikcentimeter kochenden Alkohols eingegossen; schon innerhalb weniger Minuten scheidet sich das in Alkohol unlösliche Brucinsalz in feinen Kristallen ab; dieselben werden sofort abgesaugt, mit heissem Alkohol und dann mit Aether gewaschen; zur völligen Reinigung wurde das Salz nochmals in Wasser gelöst, und wieder in kochenden Alkohol eingegossen.

Mannonsaures Brucin bildet eine lockere, farblose Kristallmasse; aus der wässerigen Lösung kristallisirt es beim langsamen Verdunsten in prachtvollen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 190° unter Gasentwickelung. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 108° getrocknet noch nicht an Gewicht; das Kristallwasser wurde durch Trocknen bei 130° bestimmt.

0,2170 Gramm verloren 0,0028 G Wasser.

Berechnet auf:		Gefunden:
$C_{23} H_{26} N_2 O_4 . C_6 H_{12} O_7 + \frac{1}{2} H_2O$		
H_2O	1,5 %	1,29 %

0,2754 G des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,5833 G CO_2 und 0,1555 G Wasser.

Berechnet auf:		Gefunden:
$C_{23} H_{26} N_2 O_4 . C_6 H_{12} O_7 + \frac{1}{2} H_2O$		
C	58,09	57,77
H	6,5	6,27

Das Salz hat also die normale Zusammensetzung von Mannonsaurem Brucin; es wurde bekanntlich von *E. Fischer*[1]) benutzt, um die d. Mannonsäure von Gluconsäure zu trennen.

d. Mannonsaures Strychnin.

2 Gramm d. Mannonsäurelacton, 5 G Strychnin werden mit einem halben Liter 50procentigen Alkohol eine halbe Stunde gekocht und auf dem Wasserbade eingeengt; beim Verdampfen des Alkohols scheidet

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXIII. 802.

sich das unveränderte Strychnin in Nadeln ab und wird nach fast vollständigem Verjagen des Alkohols durch Filtration entfernt. Die Lösung des mannonsauren Strychnins wird bis zur Syrupdicke eingedampft; beim Erkalten erstarrt sie zu kugelförmig vereinigten Kristallen; diese werden mit Alkohol zerrieben, abfiltrirt und aus viel Alkohol umkristallisirt. Schon in der Wärme scheidet sich das Salz in farblosen, feinen Nadeln ab. Diese fangen bei 175° zu sintern an, um bei 180° vollständig unter Gasentwicklung zu schmelzen. Das mannonsaure Strychnin verliert ähnlich dem Brucinsalz sein Kristallwasser erst bei 130°.

0,2997 Gramm verloren 0,0042 G Wasser.

	Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{21}\ H_{22}\ N_2\ O_2\ .\ C_6\ H_{12}\ O_7 + \frac{1}{2}\ H_2O$		
H_2O	1,6 %	1,4 %

0,2231 G der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,4938 Kohlensäure und 0,1314 Wasser.

	Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{21}\ H_{22}\ N_2\ O_2\ .\ C_6\ H_{12}\ O_7 + \frac{1}{2}\ H_2O$		
C	60,11	60,3
H	6,49	6,54.

Das Salz zeichnet sich wie alle Derivate des Strychnins durch einen äusserst bitteren Geschmack aus.

d. Mannonsaures Morphin.

1 Gramm d. Mannonsäurelacton wird mit 2,5 G Morphin und 120 G Wasser eine halbe Stunde gekocht, das beim Erkalten abgeschiedene unveränderte Morphin abfiltrirt, und die Flüssigkeit zur Syrupdicke eingedampft; bei längerem Stehen erstarrt der Rückstand zu einer strahlig kristallinischen Masse. Diese wurde mit Alkohol verrieben und zur Entfernung der noch vorhandenen Mannonsäure mit Alkohol ausgekocht. Durch Umkristallisiren aus Methylalkohol, oder besser aus gewöhnlichem Alkohol erhält man das mannonsaure Morphin in prachtvollen, mikroscopischen, zu Kugeln vereinigten, farblosen Nadeln.

Das Salz ist wie die andern Alkaloidsalze der d. Mannonsäure in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in heissem Methylalkohol; gewöhnlicher Alkohol löst nur wenig davon, während es in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist. Das mannonsaure Morphin schmilzt beim raschen Erhitzen bei 172 bis 175 ^{0} unter Zersetzung; es enthält ein Molekül Kristallwasser, das durch Erhitzen bei 108 ^{0} ausgetrieben wird.

0,3105 Gramm verloren 0,12 G Wasser.

Berechnet auf:		Gefunden:
$C_{17}\ H_{19}\ NO_3\ .\ C_6\ H_{12}\ O_7\ +\ H_2O$		
$.\ H_2O$	3,6 %	3,8 %

0,1943 G des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,3911 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

Berechnet auf:		Gefunden:
$C_{17}\ H_{19}\ NO_3\ .\ C_6\ H_{12}\ O_7 + H_2O$		
C	55,31	54,87
H	6,61	6,7

d. Mannozuckersäure.

Bei der Oxydation der d. Mannonsäure folgte ich genau der Vorschrift, die *Kiliani* für die Bereitung der l. Mannozuckersäure[1]) gegeben hat.

30 Gramm d. Mannonsäurelacton werden mit 45 G Salpetersäure von 1,2 s. G. 24 Stunden bei 50° digerirt, dann auf Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zur Entfernung der Salpetersäure erhitzt; hierbei hinterbleibt eine farblose, zähflüssige Masse, welche die freie d. Mannozuckersäure enthält, jedoch selbst durch längeres Stehenlassen auch beim Verdünnen mit Wasser nicht kristallisirt.

Für die Reinigung der Säure musste desshalb der Umweg über das Calciumsalz gewonnen werden.

Zu dem Zwecke wurde das Oxydationsproduct durch Zusatz von warmem Wasser auf 60, G gebracht, hiervon 20 G mit 1,5 Liter Wasser und überschüssigem kohlensaurem Kalk eine halbe Stunde lang gekocht, unter Kohlensäure-Entwicklung sieht man die Reaction eintreten. Darauf wird die Lösung von dem überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrirt und möglichst rasch, zunächst auf freiem Feuer, wobei man das Eindampfen am besten in gut emaillirten Schalen vornimmt, dann auf dem Wasserbade

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XX. 341.

bis ungefähr 250 Kubikcentimeter eingedampft, jetzt mit Thierkohle entfärbt, und weiter bis auf 70—80 cbcm. eingeengt. Beim Erkalten erhielt ich 5 Gramm einer schwach gelb gefärbten Masse, die kaum kristallinische Structur zeigte; dieselbe wurde abfiltrirt, zunächst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Zur Reinigung dieses rohen Kalksalzes wurde dasselbe feingepulvert nach und nach in etwa 1,5 Liter kochenden Wassers unter öfterem Umschütteln eingetragen, worin es sich nach kurzer Zeit löste. Ich entfärbte hierauf wieder mit Thierkohle und dampfte zunächst auf freier Flamme, schliesslich auf dem Wasserbade ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine starke Kristallhaut zeigte; nach dem Erkalten erhielt ich 2,5 Gramm eines vollständig farblosen kristallinischen Pulvers; aus der Mutterlauge liess sich durch weiteres Eindampfen noch 1,5 G reines Kalksalz gewinnen, so dass die Gesammtausbeute aus 10 Gramm d. Mannonsäurelacton 4 G reines Kalksalz betrug; das Salz hat, über Schwefelsäure getrocknet, die normale Zusammensetzung $C_6 H_8 O^8 Ca$.

0,36 G gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1948 schwefelsauren Kalk.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6 H_8 O_8 Ca$	
Ca 16.12	15,89

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, ist das Salz selbst in heissem Wasser schwer löslich; seine Kristallform ist wenig charakteristisch.

Zur Darstellung der reinen Säure schlemmte ich das Kalksalz mit kaltem Wasser an, setzte die

berechnete Menge Oxalsäure, die in einigen Kubikcentimetern Wasser gelöst war, zu und erhitzte zum Kochen. Die Zersetzung des mannozuckersauren Calciums erfolgte sehr rasch. Schliesslich wurde durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure des Calciums so gut als möglich quantitativ gefüllt. Nach dem Absetzen des Calciumoxalates wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, zunächst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft. Auf Zusatz von etwas Alkohol erstarrte der Syrup zu einer schwach gelbbraun gefärbten Kristallmasse, die abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich in kochendem Alkohol oder wenig heissem Wasser gelöst wurde. Beim Abkühlen schieden sich farblose, sternförmig vereinigte Nadeln ab, die in derselben Weise wie das Rohproduct behandelt wurden.

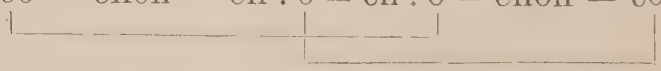
Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen eine weitere Kristallisation erhalten. Im Ganzen erhielt ich aus 4 Gramm Kalksalz nur 0,9 G reines, unkristallisirtes Produkt, also eine recht schlechte Ausbeute; der Verlust ist bedingt durch die umständliche Reinigungsmethode.

Dieser Körper ist das Doppellacton der d. Mannozuckersäure. Ist man einmal im Besitz einer Probe des kristallisirten Lactons, so wird die Darstellung neuer Quantitäten sehr einfach: Man löst den beim Verdampfen der Säure zurückbleibenden Syrup, der schon das Lacton der Mannozuckersäure enthält, in wenig warmem Wasser, kühlt ab und setzt einige Kristalle des reinen Lactons hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt nun die Kristallisation, wobei die Flüssig-

keit zu einem Brei erstarrt; filtrirt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen ist das Product ganz farblos und nahezu chemisch rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man eine weitere Menge des Lactons in folgender Weise: Dieselbe wird eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure durch vorsichtigen Zusatz von Kalkwasser ausgefüllt; die abermals stark concentrirte Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen in der Kälte das Lacton in schönen Nadeln ab.

Will man desshalb in Zukunft die d. Mannozuckersäure darstellen, so wird man nur eine kleine Quantität durch das Calciumsalz reinigen, und dann in obiger Weise verfahren. Diese Methode hat nicht allein den Vorzug der Bequemlichkeit, sondern auch den einer viel grösseren Ausbeute. Dieselbe beträgt etwa 34 Procent des angewandten Mannonsäurelactons.

Das Lacton der d. Mannozuckersäure hat über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_6 H_6 O_6$; und man kann demselben zweifelsohne auch die von *Kiliani* für l. Mannozuckersäure-Doppellacton aufgestellte Constitutionsformel geben:



0,1868 G gaben 0,2845 Kohlensäure und 0,0615 G Wasser.

Berechnet auf: $C_6 H_6 O_6$		Gefunden:
C	41,37	41,48
H	3,44	3,64

Die Verbindung beginnt beim Erhitzen bei etwas über 170° zu sintern und schmilzt, wenn man rasch erhitzt erst zwischen 180—190° unter Gasentwickelung; sie reducirt wie die andern Doppellactone dieser Gruppe *Fehling*'sche Lösung sehr stark. In warmem Wasser ist der Körper sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich; denn selbst eine 5procentige Lösung scheidet bei 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch eine reichliche Menge des Lactons in langen, feinen, durchsichtigen Prismen ab. Die wässerige Lösung des Doppellactons reagirt frisch bereitet nahezu neutral; nach 12stündigem Stehen jedoch besitzt sie stark sauere Reaction, offenbar weil das Lacton theilweise in die Säure übergeht. Seine wässerige Lösung dreht das polarisirte Licht sehr stark nach rechts.

Eine Lösung, die in 31,0385 G Wasser 1,7309 G Doppellacton enthält, also 5,282procentig ist, hat das specifische Gewicht $d\frac{23}{4} = 1{,}02077$, und dreht bei 23° im zwei Decimeter Rohr um 21,25° nach rechts. Daraus berechnet sich nach der Formel

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha . 100}{p . d . l}$$

Das spezif. Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 197{,}1°$. Das ist die stärkste Drehung, die bis jetzt bei einem Körper der Zuckergruppe beobachtet wurde.

Der Versuch, die wässerige Lösung des Lactons auf Birotation zu prüfen, war werthlos; denn wie bereits erwähnt, war nach 12stündigem Stehen ein Theil des Doppellactons auskristallisirt; dann reagirte die Lösung auch stark sauer, weil ein Theil des

Lactons sich in die Säure verwandelt hatte. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich zu sagen, ob die Substanz Birotation zeigt oder nicht.

Salze der d. Mannozuckersäure.

Das Doppellacton löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf und verwandelt sich dabei in die Säure; dasselbe findet statt beim Kochen mit Carbonaten, und das ist der bequemste Weg, um die Salze der d. Mannozuckersäure mit den alkalischen Erden, oder schweren Metallen darzustellen. Ausser dem schon erwähnten Calciumsalz habe ich die Barium-, Strontium- und Cadmium-Verbindungen untersucht; alle drei kristallisiren, am schönsten ist davon die Cadmiumverbindung.

d. Mannozuckersaures Barium.

1 G des Doppellactons wurde in 100 Kubikcentimetern Wasser gelöst, mit reinem überschüssigem kohlensaurem Baryt gekocht und filtrirt; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt; das rührt her von einer theilweisen Zersetzung der Mannozuckersäure, welche, wie früher erwähnt, nicht allein *Fehling*'sche Lösung reduzirt, sondern auch ähnlich den Zuckerarten beim Kochen mit Basen unter Gelbfärbung theilweise zersetzt wird. Die Lösung des Bariumsalzes wird desshalb zunächst mit Thierkohle entfärbt, dann filtrirt und eingeengt. Verdampft man über freiem Feuer, oder auf dem Wasserbade, so färbt sich die Salzlösung immer wieder schwach gelblich; man

vermeidet dies beim Eindampfen im luftleeren Raum; Aus der genügend concentrirten Lösung scheidet sich das Bariumsalz als fast farbloses, kristallinisches Pulver ab, welches unter dem Mikroscop die Form von langgestreckten Tafeln zeigt.

Wie aus der Darstellung hervorgeht ist das Salz selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich; von kaltem Wasser wird es noch viel weniger und von Alkohol gar nicht aufgenommen. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es frei von Kristallwasser und hat die Formel

$C_6 H_8 O_8 Ba.$

0,3968 G gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2674 G Bariumsulfat.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6 H_8 O_8 Ba$	
Ba 39,71	39,61

d. Mannozuckersaures Strontium.

Dasselbe wird in der gleichen Weise wie das Bariumsalz dargestellt; farblos erhält man es nur, wenn die wässerige Lösung im Vacuum verdampft wird. Es bildet ein kristallinisches Pulver von wenig charakteristischer Form und besitzt über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_6 H_8 O_8 Sr.$

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6 H_8 O_8 Sr.$	
Sr. 29,56	29,51

d. Mannozuckersaures Cadmium.

Das Salz entsteht ebenfalls beim Kochen der wässerigen Lösung des Doppellactons mit Cadmiumcarbonat; da es aber selbst in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich ist, so bleibt es bei dem überschüssigen kohlensaueren Cadmium zurück. Fügt man überflüssige Essigsäure zu, so wird das Cadmiumcarbonat gelöst und das mannozuckersaure Salz bleibt als farbloses kristallinisches Pulver zurück. Schöner kristallisirt gewinnt man die Verbindung auf folgende Art:

Das Doppelacton wird mit überschüssiger Sodalösung gekocht, wobei es sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit, in das Natronsalz verwandelt; wird die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und dann eine Lösung von Cadmiumacetat hinzugefügt, so scheidet sich nach Entfärben mit Thierkohle beim Eindampfen das mannozuckersaure Cadmium in farblosen, mikroscopischen, tafelförmigen Kristallen aus Ueber Schwefelsäure getrocknet ist das Salz ebenfalls wasserfrei. Das Cadmium wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt.

0,2718 G geben 0,1753 Cadmiumsulfat;

Berechnet auf:	Gefunden:
C_6 H_8 O_8 Cd	
Cd 34,9	34.68

Versuche, aus der d. Mannozuckersäure, ein kristallisirtes saures Kaliumsalz zu erhalten, welches bekanntlich für die gewöhnliche Zuckersäure sehr charakteristisch ist, blieben erfolglos.

Derivate der d. Mannozuckersäure.

Wie schon erwähnt, ist die d. Mannozuckersäure der l Mannozuckersäure überraschend ähnlich; das zeigt sich auch im vollsten Masse bei ihren Derivaten. Mit Phenylhydrazin bildet sie zwei Verbindungen, von welchen die eine als Monohydrazid, die zweite als Doppelhidrazid zu betrachten ist. Beide Verbindungen entstehen durch directe Addition der Base an das Doppellakton; die erste in kalter wässeriger Lösung, die zweite in der Wärme. Desgleichen verbindet sich die Mannozuckersäure mit Ammoniak zu einem normalen Diamid.

Monohydracid der d. Mannozuckersäure.

$$CO\text{---}CHOH - CHOH - CH.O - CHOH - CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N_2H_2C_6H_5$$

In eine Lösung von je 1 Gramm reinem Phenylhidrazin und 50prozentiger Essigsäure in 5 Kubikcentimeter Wasser wird unter Umschütteln 1 G fein gepulvertes Doppellacton in der Kälte eingetragen. Es löst sich dabei auf und nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation des Monohydrazids, welches schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Die Kristallmasse wird sofort abgesaugt, mit wenig Wasser, dann Alkohl und Aether gewaschen. Das so erhaltene Monohydrazit bildet fast farblose, mikroskopische Nadeln. Zur vollständigen Reinigung kristallisirte ich das Product unter Zusatz einer Spur Thierkohle aus wenig heissem Wasser um, beim Erkalten scheidet sich der Körper in prachtvollen farblosen Nadeln ab,

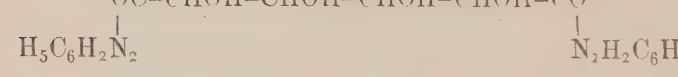
die im Vacuum getrocknet wurden. Sie Substanz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen sehr leicht löslich. Alkohol nimmt nur sehr wenig davon auf. In Alkalien löst sich das Monohydracid schon in der Kälte unter Abscheidung von Phenylhydrazin. Beim raschen Erhitzen färbt sich der Körper bei 185° gelb und schmilzt bei 190 bis 191° unter Zersetzung. Aus 1 G Doppellacton erhielt ich 0,55 G analysenreine Substanz.

0,2127 G des über Schwefelsäure getrockneten Hydrazides gaben bei 23° und 751 mm Druck 19,42 cbcm Stickstoff.

0,2006 G in derselben Weise getrockneten Substanz gaben 0,375 G Kohlensäure und 0,0957 Wasser.

	Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{12}\ H_{14}\ O_6\ N_2$		
C	51,06	51,09
H	4,96	5,2
N	9,92	10,16

Dihydrazid der d. Mannozuckersäure.



In eine kochend heisse Lösung von 1,5 G Phenylhydrazin, 1,5 G 50prozentiger Essigsäure und 10 G Wasser trug ich 1 G Dopellacton ein, das sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit sofort löste und erhitzte im Wasserbade. Schon nach wenigen Minuten fällt das Dihydracit als dicker Kristallbrei aus; derselbe wurde nach ½ Stunde heiss filtrirt, mit kochendem

Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Aether nachgespült. Das auf diese Weise erhaltene Product bildet glänzende, mikroscopische Kristallplättchen, die einen Stich ins Gelbe zeigen. Für die Analyse habe ich das Product noch einmal mit wenig Wasser ausgekocht und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1411 G geben bei 23° und 752 mm Druck 18,42 cbm Stickstoff.

Berechnet auf:		Gefunden:
C_{18} H_{22} O_6 N_4		
N	14,35.	14,55.

Das gereinigte Product, von dem eine ganz gute Ausbeute erhalten wurde, ist so gut wie farblos und kann durch Umkristallisiren aus sehr viel Wasser in prachtvollen, seidenglänzenden Plättchen gewonnen werden. Beim raschen Erhitzen färbt sich der Körper bei 204° gelb, dann braun und schmilzt bei 212—213° unter Gasentwickelung. Mit wässerigen Alkalien erwärmt, löst sich das Dihydrazid unter Bildung des entsprechenden Salzes und Abscheidung von Phenylhydrazin.

Diamid der d. Mannozuckersäure.

$H_2N.OC-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CO.NH_2$.

Wird fein gepulvertes Doppellacton unter Umschütteln in überschüssiges Ammoniak in der Kälte eingetragen, so geht es unter schwacher Wärmeentwickelung in Lösung; sehr bald jedoch beginnt die Abscheidung von farblosen Kriställchen, die sich schon mit dem blossen Auge als rhombedrisch er-

kennen lassen. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig Wasser, dann Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2491 G gaben 0,3159 Kohlensäure und 0,1322 G Wasser.

0,2571 G gaben bei 20° und 748,5 mm Druck 30 cbm Stickstoff.

	Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6 H_{12} O_6 N_2$		
C	34,61	34,56.
H	5,76	5,86.
N	13,12	13,4.

Der Körper färbt sich beim raschen Erhitzen bei 183° dunkel und schmilzt bei 189° unter Zersetzung. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt er sich unter Ammoniakentwickelung. Die Ausbeute des erhaltenen Amides ist eine ziemlich schlechte, denn aus 1 G Doppellacton konnte ich nur 0,5 G reines Diamid erhalten.

Dass die d. Mannozuckersäure das optische Isomere der l. Mannozuckersäure ist, geht mit voller Sicherheit aus dem Vergleiche der beiden Lactone hervor, denn die d. Verbindung dreht nach rechts, und hat das spezifische Drehungsvermögen, wie früher angegeben, 197,1°. *Kiliani* hat allerdings das Lacton seiner Säure nicht optisch geprüft, aber der Versuch wurde im Würzburger Laboratorium von Herrn *Smith* ausgeführt; es ergab sich dabei, dass das Drehungsvermögen dieser Substanz ebenso stark,

aber umgekehrt ist. Bringt man endlich beide Lactone nach gleichen Gewichtsmengen in wässeriger Lösung zusammen, so ensteht eine dritte, schön kristallisirende, optisch inactive Substanz.

Mit der gewöhnlichen Zuckersäure ist die Mannozuckersäure ebenfalls sehr nahe verwandt; sie steht zu derselben offenbar in dem gleichen Verhältniss, wie die d. Mannonsäure zu der Gluconsäure; aber trotz dieser kleinen Differenz in der geometrischen Construction des Meleküls zeigen beide Verbindungen recht charackteristische äussere Unterschiede Vor allen Dingen geht die d Mannozuckersäure überaus leicht in das schön kristallisirende Doppellacton über; im Gegensatz dazu scheint die gewöhnliche Zuckersäure nur ein einfaches Lacton bilden zu können. Ferner bildet die gewöhnliche Zuckersäure bekanntlich ein schön kristallisirendes, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches, saueres Kaliumsalz; dieselbe Verbindung ist bei der d. Mannozuckersäure auserordentlich leicht löslich. Die practische Unterscheidung beider Säueren bietet demnach keine Schwierigkeiten.